



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07173233 A**(43) Date of publication of application: **11 . 07 . 95**

(51) Int. Cl

**C08F297/08**(21) Application number: **05321753**(22) Date of filing: **21 . 12 . 93**(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**(72) Inventor: **TAKEUCHI HITOMI  
SASAI MASARU  
ITO JUNICHI****(54) PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMER AND ITS  
PRODUCTION****(57) Abstract:****PURPOSE:** To provide a propylene-ethylene copolymer excellent in flexibility, clarity, and heat resistance.**CONSTITUTION:** A propylene-ethylene copolymer has a wt. average mol.wt. of 100,000-1,500,000, contains5-60mol% ethylene units, and comprises 1-60wt.% polypropylene blocks having an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of 7dl/g or higher and a xylene-sol. content at room temp. of 0.5wt.% or lower and 40-99wt.% propylene-ethylene random copolymer blocks having an intrinsic viscosity of 0.5-7dl/g and a xylene-sol. content at room temp. of 50wt.% or higher.**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-173233

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 297/08

識別記号

MRH

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-321753

(22) 出願日 平成5年(1993)12月21日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 竹内 仁美

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 笹井 優

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(72) 発明者 伊藤 順一

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 プロピレンエチレン共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 柔軟性、透明性及び耐熱性の優れたプロピレンエチレン共重合体を得る。

【構成】 ポリプロピレン成分1～60wt%及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分40～99wt%を含むブロック共重合体であって、ポリプロピレン成分は極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上、且つ、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下であり、プロピレンエチレンランダム共重合体成分は極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/g、且つ、室温でのキシレン可溶性の成分が50wt%以上であり、さらに、エチレンに基づく単量体単位を5～60mol%含むものであり、共重合体全体の重量平均分子量が10万～150万であるプロピレンエチレン共重合体および該共重合体を二段重合法により製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリプロピレン成分1～60wt%及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分40～99wt%を含むブロック共重合体であって、ポリプロピレン成分は極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上、且つ、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下であり、プロピレンエチレンランダム共重合体成分は極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/g、且つ、室温でのキシレン可溶性の成分が50wt%以上であり、さらに、エチレンに基づく単量体単位を5～60mol%含むものであり、共重合体全体の重量平均分子量が10万～150万であることを特徴とするプロピレンエチレン共重合体。

## 【請求項2】下記成分

(A) チタン化合物

(B) 有機アルミニウム化合物

および

(C) 電子供与体

から成る触媒の存在下に、まず、第一段重合においてプロピレンの重合を行って極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上、且つ、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下であるポリプロピレンを全重合量の1～60wt%生成させ、次いで、第二段重合においてプロピレンとエチレンの共重合を行って極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/g、且つ、室温でのキシレン可溶性の成分が50wt%以上であり、エチレンに基づく単量体単位を5～60mol%含むプロピレンエチレンランダム共重合体を全重合量の40～99wt%生成させることを特徴とする請求項1記載のプロピレンエチレン共重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐熱性、耐衝撃性および透明性に優れたプロピレンエチレン共重合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】オレフィン系熱可塑性エラストマーは優れた柔軟性を有し、低比重で高い耐候性を有する事から、バンパー等の自動車部品をはじめ種々の工業部品、家電部品等に幅広く利用されている。これらオレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、低温での耐衝撃性や柔軟性を満足させるために、一般的にはエチレンプロピレンゴム(EPR)またはエチレンプロピレンターポリマー(EPDM)とポリプロピレン樹脂とを熔融混練し、場合によっては混練の前または後に部分的に架橋する方法で製造されている。そのような方法は、例えば、特開昭47-18943号公報、同48-26838、同49-53938、同54-1386に開示されている。また、特開昭61-264043号公報、特開平2-140236号公報および特公昭59-30736号公報では、エチレン含有量の異なるプロピレンとエチレンからなる三段重合により

得られた共重合体、プロピレンエチレン共重合体にジオレフィンを添加した組成物やPP、EPDM、EPRおよびジビニルベンゼン等のブレンド物をそれぞれ動的架橋することにより柔軟性を損なう事なく耐熱性を上げる方法が開示されている。しかし、この方法は、あらかじめそれぞれの重合体を製造し、次いでブレンドを行うことより生産性が悪く、また、架橋するために透明性が悪くフィルムやシート等の用途には用いる事が出来ず、さらにはリサイクルする事が困難であるといった問題を有している。

【0003】一方、これらの問題を解決するために多段重合法を用いて、段階的にそれぞれの成分を同一重合槽内で重合する方法が提案されている。例えば、特開昭55-80418号公報、同57-10611が挙げられるが、柔軟性や耐熱性が不十分であった。特開昭同57-61012号公報では、引っ張り特性の改良が不十分であると同時に、重合温度が低く且つ大幅な温度変化が強いられるため、除熱の問題から安定的な生産は困難であった。また、特開昭58-145718号公報および同58-71910では、プロピレン、エチレン、1-ブテンからなる組成の異なる3段重合により耐熱性、耐衝撃性、及び透明性の改良された方法が開示されているが、それぞれの物性についてバランスのとれた物としては不十分であった。このように、直接重合法によるものは、柔軟性や透明性、さらには製造上のコストやリサイクル性にも優れるものの、耐熱性、耐油性に欠けるといった問題を有していた。

【0004】上述のように、柔軟性、透明性が良好で、しかも耐熱性の良好なオレフィン系熱可塑性エラストマーの開発が望まれていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、特定の粘度を有するポリプロピレン成分及び特定の粘度を有するプロピレンエチレン共重合体成分とからなるプロピレンエチレンブロック共重合体が、柔軟性、透明性が良好で且つ高い耐熱性を有するエラストマーであることを見出し本発明を完成した。

【0006】即ち本発明は、ポリプロピレン成分1～60wt%及びプロピレンエチレンランダム共重合体成分40～99wt%を含むブロック共重合体であって、ポリプロピレン成分は極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上、且つ、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下であり、プロピレンエチレンランダム共重合体成分は極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/g、且つ、室温でのキシレン可溶性の成分が50wt%以上であり、さらに、エチレンに基づく単量体単位を5～60mol%含むものであり、共重合体全体の重量平均分子量が10万～150万であることを特徴とするプロピレンエチレン共重合体である。

【0007】本発明のプロピレンエチレン共重合体中のポリプロピレン成分は、全重合体中に占める割合が1～60wt%である必要があり、好ましくは3～40wt%である。また、プロピレンエチレンランダム共重合体成分（以下、単にランダム共重合体成分という。）はエチレンに基づく単量体単位を5～60mol%、好ましくは8～50mol%含み、その量は全重合体中に占める割合が40～99wt%、好ましくは60～99wt%である必要がある。ポリプロピレン成分が60wt%を越える時またはランダム共重合体成分におけるエチレンに基づく単量体単位が5mol%未満の時には、ポリプロピレンとしての性質が強くなり、十分な柔軟性及び優れた耐衝撃性が発揮されなくなる。一方、ランダム共重合体成分におけるエチレンに基づく単量体単位が60mol%を越えるときには、ポリエチレンとしての性質が強くなり、引張衝撃強度、耐熱性が十分でなくなるために好ましくない。

【0008】本発明のプロピレンエチレン共重合体中のポリプロピレン成分は、極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上でなければならず、好ましくは9～25dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g未満では上記したエチレン組成において耐熱性の向上効果が低下し好ましくない。また、本発明のプロピレンエチレン共重合体のランダム共重合体成分は、極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/gでなければならず、1.0～5dl/gの範囲が好ましい。極限粘度が0.5dl/g未満では耐熱性及び耐衝撃性が十分でなくなるために好ましくない。尚、本発明における極限粘度はテトラリンを溶媒として135℃で測定した値である。

【0009】また、本発明のプロピレンエチレン共重合体中のポリプロピレン成分は、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下である必要があり、さらには0.1～3wt%が好ましい。これは、上述したようにポリプロピレン成分の分子量がきわめて大きいこと、および後述するように結晶性の高いポリプロピレン成分である事による。従って、キシレン可溶性の成分が5wt%を越えると、プロピレンエチレン共重合体の耐熱性を所定のレベルに維持するために、ポリプロピレン成分の全重合体中に占める割合を高めたり、あるいはランダム共重合体中のエチレン含有量を低める必要があり、結果的に全共重合体の耐衝撃性が低下する事になる。一方、ランダム共重合体成分中の室温でのキシレン可溶性の成分は50wt%以上である必要があり、さらには60～100wt%が好ましい。これは、ランダム共重合体成分が、非晶性ないしは極めて低結晶性のエラストマー的性質を持つ必要があるためである、キシレン可溶性の成分が50wt%未満であると結晶性が高くなりすぎて好ましくない。

【0010】プロピレンエチレン共重合体の分子量は、重量平均分子量（以下Mwと略す）が10～150万で

あり、成形性を勘案すると20～100万の範囲がより好ましい。Mwが前記の範囲を越えると成形性が悪くなる上に、目的とする物性が得られなくなるために好ましくない。また、本発明のプロピレンエチレン共重合体の分子量分布(Mw/Mn)は3～15の範囲であることが好ましい。尚、本発明における重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）により測定した。本発明のプロピレンエチレン共重合体は、どのような方法によって得てもよいが、特に次の方法が好ましく採用される。

【0011】下記成分

(A) チタン化合物

(B) 有機アルミニウム化合物

および

(C) 電子供与体

から成る触媒の存在下に、まず、第一段重合においてプロピレンの重合を行って極限粘度 $[\eta]$ が7dl/g以上、且つ、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下であるポリプロピレンを全重合量の1～60wt%生成させ、次いで、第二段重合においてプロピレンとエチレンの共重合を行って極限粘度 $[\eta]$ が0.5～7dl/g、且つ、室温でのキシレン可溶性の成分が50wt%以上であり、エチレンに基づく単量体単位を5～60mol%含むプロピレンエチレンランダム共重合体を全重合量の40～99wt%生成させることにより得られる。

【0012】本発明の(A)成分であるチタン化合物は、オレフィンの重合に使用される公知のチタン化合物および有機アルミニウム化合物が何等ら制限なく用いられる。チタン化合物としては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、または $\delta$ -三塩化チタンが使用でき、なかでも、例えば、特開昭47-34478号公報、同50-126590、同50-114394、同50-93888、同50-12309、同50-74594、同50-104191、同50-98489、同51-136625、同52-30888、同52-35283の各公報に記載されている方法によって調製された高活性なチタン化合物が好適に使用される。

【0013】また、塩化マグネシウム等の担体に担持されたチタン化合物も好適用いることができる。例えば、特開昭56-155206号公報、同56-136806、同57-34103、同58-8706、同58-83006、同58-138708、同58-183709、同59-206408、同59-219311、同60-1208、同60-81209、同60-186508、同60-192708、同61-211309、同61-271304、同62-15209、同62-11706、同62-72702、同62-104810等々に示されている方法によって調製された塩化マグネシウムなどの担体に担持されたチタン化合物が使用

される。

【0014】本発明の(B)成分である有機アルミニウム化合物は、一般にチタン化合物と組み合わせてオレフィンの重合に用いられるものが、何等制限なく使用される。例えば、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等のハロゲン化アルキルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド等のアルキルアルミニウムヒドリドおよびアルキルアルミノキサン等のアルキルアルミニウム類を例示でき、これらの有機アルミニウム化合物は単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0015】本発明においては、上記のチタン化合物と有機アルミニウム化合物の存在下にオレフィンの予備重合を行うことが好ましい。予備重合における有機アルミニウム化合物の使用量はチタン化合物のチタン原子に対して $Al/Ti$  (モル比)で0.01~100、さらには0.1~20の範囲が好ましく採用される。

【0016】予備重合で用いるオレフィン、プロピレン、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0017】また、同種または異種のオレフィンを多段階に予備重合する方法を採用することもできる。上記オレフィンの重合量はチタン化合物1g当り、0.1~100gであることが好ましく、さらに0.5~50gの範囲であることが好ましい。

【0018】予備重合は、通常溶液重合を適用することが好ましく、溶媒としてはヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン等の炭化水素類を単独または混合して用いることができる。

【0019】予備重合を行う際、電子供与体を添加してもよい。用いられる電子供与体はオレフィンの重合に使用される公知の化合物を何等制限なく使用できる。具体的には、エーテル、アミン、アミド、エステル、硫黄化合物、リン化合物、ニトリル化合物、カルボン酸、有機ケイ素化合物、ハロゲン化合物が挙げられる。

【0020】予備重合におけるその他の条件、例えば、温度、圧力、時間は本発明の効果が損なわれない限り、特に限定されず適宜決定してよい。予備重合終了後は、上記炭化水素溶媒を用いて、生成したチタン含有ポリオレフィンを洗浄することが好ましい。

【0021】上記予備重合後に本重合が行われる。本重合においては、第一段重合においてプロピレンの重合を行い、次いで第2段重合においてプロピレンとエチレンのランダム共重合が行われる。第一段階のプロピレンの重合において、有機アルミニウム化合物を添加するが、これは、予備重合時に用いた有機アルミニウム化合物と

同一でも異種でも構わない。有機アルミニウム化合物の使用量はチタン化合物のチタン原子に対して $Al/Ti$  (モル比)で1~5000、さらには1~500の範囲が好ましい。

【0022】プロピレンの重合割合は、全重合量に対して1~60wt%であり、目的とするプロピレンエチレン共重合体の物性に応じて適宜決定すればよい。即ち柔軟性や透明性を必要とする場合は、プロピレンの重合量が少ないほど好ましく、より高強度、高硬度の物を必要とする場合には、重合量を増加させればよい。

【0023】プロピレンの重合条件は、重合温度が0~100℃、一般には40~80℃の範囲が好ましい。重合は、プロピレン自身を溶媒とするスラリー重合、気相重合、溶液重合等のいずれでもよく、更に重合を条件の異なる2段階以上に分けて行うことも可能である。

【0024】プロピレンの重合には、生成する重合体の立体規則性を向上させるために(C)成分である電子供与体を添加することができる。用いる電子供与体は、従来のオレフィンの重合に使用される公知の電子供与体が何等制限なく使用可能である。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどのアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、フタル酸エチル等の有機酸エステル類；ケイ酸エチル、ジシクロペンチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のケイ酸エステル類、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル類；酢酸アミド、安息香酸アミド等のアミド類；2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,4,6-トリメチルピリジン等のアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；その他含硫黄電子供与体；含リン電子供与体を挙げることができる。中でもメタクリル酸メチル、酢酸ブチル等の有機酸エステル類；メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジシクロペンチルジメトキシシラン等のケイ酸エステル類等が好適に用いられる。

【0025】水素の添加量は、目的とするプロピレンエチレン共重合体の物性を考慮して、ポリプロピレン成分の重合割合および生成するポリプロピレンの極限粘度との兼ね合いで、適宜決定すればよいが、より効果を高めるためには水素は添加しないのが好ましい。

【0026】次に、第2段重合であるプロピレンとエチレンのランダム共重合が、分子量調節剤、有機アルミニ

10

20

30

40

50

ウム化合物および(C)成分である電子供与体の存在下に行われる。分子量調節剤としては、公知のものが何等制限なく用いられるが、最も汎用的に用いられている水素が好ましい。

【0027】有機アルミニウム化合物は、前記したものの他、アルキルアルミニウムアルコキシドを好適に使用することができる。具体的には、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウム*n*-ブトキシド、ジエチルアルミニウムイソブトキシド、ジエチルアルミニウム*t*-ブトキシド、ジエチルアルミニウムオクトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、エチルアルミニウムセスキエトキシド、エチルアルミニウムジエトキシド、エチルアルミニウムクロライドモノエトキシド、エチルアルミニウムブロマイドモノエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム

(2, 6-ジメチルフェノキシド)、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジイソブチルフェノキシド)、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、ジエチルアルミニウム(2, 6-ジフェニルフェノキシド)、エチルアルミニウムジ(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノキシド)、エチルアルミニウムジ(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)等を挙げることができる。

【0028】また、本発明の第2段重合において用いる電子供与体は前述した第1段重合において用いる電子供与体と同じものを用いることができる。

【0029】第2段重合で使用される有機アルミニウム化合物および電子供与体の添加量は、有機アルミニウム化合物が第1段重合で使用した有機アルミニウム化合物に対して0.01~10、更には0.1~1(モル比)が好ましく、一方、電子供与体は第2段重合で使用される有機アルミニウム化合物に対して、0.001~10、更には0.001~1(モル比)の範囲が好ましい。

【0030】ランダム共重合体成分の重合割合は、全重合量に対して40~99wt%であり、目的とするプロピレンエチレン共重合体の物性に応じて適宜決定すればよい。

【0031】プロピレンとエチレンのランダム共重合は、気相重合、スラリー重合、溶液重合等の何れでも構わないが、重合速度及び得られる共重合体中の残存アルミニウムの量を少なく出来ることから、プロピレン自身を溶媒とするスラリー重合が好ましく用いられる。この場合、プロピレン溶媒に加えて触媒成分を希釈するために、少量の不活性炭化水素が含まれていても構わない。

【0032】プロピレンとエチレンのランダム共重合において、分子量調節剤として水素を共存させるがプロピレン、エチレンおよび水素の気相ガス濃度は、得られる

共重合体のプロピレンとエチレンの組成がそれぞれ40~95mol%と5~60mol%となるように、また、得られる共重合体の極限粘度 $[\eta]$ が0.5~7dl/gとなるように97.5/2/0.5~42.5/42.5/15(モル比)の範囲で適宜決定すればよい。重合温度は0~100℃、さらには40~80℃の範囲が好ましく採用される。また、重合を条件の異なる2段階以上に分けて行う方法、例えば前段でエチレン組成の低い重合を行った後、後段でエチレン組成の高い重合を行う方法、また前段、後段で水素濃度を変える方法なども採用できる。重合時間は、重合温度及び重合量から適宜決定してよい。本発明で得られたプロピレンエチレン共重合体は、過酸化物による分解を行うことなく、射出成形、押出成形、プレス成形など各種の成形法により種々の形状を有する成形品にすることが出来る。

#### 【0033】

【効果】本発明によれば、柔軟性、透明性を損なう事なく、耐熱性の良好なオレフィン系熱可塑性エラストマーを得ることができる。また、過酸化物による分解工程を行わないため分解残存物に由来する臭気等がなくなり、高品質の共重合体を製造できる。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0035】尚、実施例における物性値は下記の方法で測定したものである。

【0036】極限粘度(以下 $[\eta]$ と略す):テトラリン溶媒で135℃で測定した。

【0037】 $[\eta]_r$ ・・・第1段階で生成した重合体の極限粘度を示す。

【0038】 $[\eta]_s$ ・・・第2段階で重合した重合体の極限粘度を示す。

【0039】 $[\eta]_r$ ・・・全重合体の極限粘度を示す。

【0040】 $[\eta]_s$ は下記の方法で算出した値である。

#### 【0041】

##### 【化1】

$$[\eta]_{\text{EP}} = \frac{[\eta]_r - [\eta]_s(P)}{(EP)}$$

(P)・・・第1段階の重合割合  
(EP)・・・第2段階の重合割合

【0042】室温キシレン可溶分:ポリマー1gを*p*-キシレン100mlに加え、攪拌しながら135℃まで昇温し、更に30分攪拌を続け、完全に溶解させ均一な溶液とした後、室温まで冷却しさらに24時間室温で放置した。吸引ろ過でろ別した後、濾液を蒸発乾固させて残存したポリマーの重量を求めた。

【0043】重量平均分子量:ウオーターズ社製GPC

ー150℃を用いて、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンを溶媒とし、135℃で測定した。用いたカラムは昭和電工製S HODEX UT806Lである。

【0044】エチレン含有量：エチレン含有量は、赤外吸収スペクトルを用いて測定した。

【0045】曲げ弾性率：日本製鋼所製J120SAI I型射出成形機により12.7mm×12.7mm×3.1mmの試験片を作成しJIS K7203に準じて行った。

【0046】ピカット軟化温度：曲げ弾性率測定用の試験片を用いて、JIS K7206に準じて行った。

【0047】硬度：JIS K7215に準じて試験片を作成して、A型試験機を用いて測定した。

【0048】アイゾット衝撃強度：JIS K7110に準じて測定した。

【0049】内部ヘイズ：重合体に酸化防止剤、熱安定剤を添加した混合物を造粒後、押出し機にTダイを取付け、熔融樹脂温度230℃で厚さ0.5mmのシートを成形し、試験片を調製した。該試験片の両面に流動パラフィンを塗った後、JISK7150に準じてヘイズを測定し、透明性を評価した。

#### 【0050】実施例1

(予備重合) 攪拌機を備えた内容積1リットルのガラスオートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘキサン400mlを入れた。次いでジエチルアルミニウムクロリド14.5mmol、ジエチレンジメトキシシラン0.18mmolおよびヨウ化エチル8.1mmolを加えて反応器内温度を15℃に保った。三塩化チタン(丸紅ソルベイ化学社製)18.1mmolを加えた後、プロピレンを触媒1g当たり3gとなるように30分連続的に反応器に導入した。プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで充分置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを分析した結果、触媒1g当たり2.9gのプロピレンが重合されていた。引き続き、1-ブテンを触媒1g当たり10gとなるように90分連続的に反応器に導入した。尚、この間の温度は15℃に保持した。1-ブテンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで充分置換し、得られたチタン含有ポリ(プロピレン-1-ブテン)共重合体を精製ヘキサンで5回洗浄した。分析の結果、触媒1g当たり14.6gのポリマーが生成していた。

【0051】(本重合) 攪拌機を備えた内容積2リットルのステンレス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、液体プロピレンを1リットル、ジエチルアルミニウムクロリドを1.1mmolに加え、反応器内を55℃に昇温した。予備重合で得られたチタン含有ポリマーを三塩化チタンとして0.14mmolを窒素ガス雰囲気下に加えた。55℃で30分間プロピレンの単独重合を行った後、ジエチルアルミニウムセスキエトキシド0.33mmolおよびメタクリル酸メチル0.

055mmolを加え、引き続き水素とエチレンの導入を開始し、エチレンガス濃度が7mol%、水素ガス濃度が2mol%となるように供給し55℃で120分間プロピレンとエチレンの重合を行った。重合終了後未反応のプロピレン、エチレン、水素を除去した後プロピレンオキシドと水で処理する事によりプロピレンエチレン共重合体を得た。結果を表1および表2に示す。

#### 【0052】実施例2～9

実施例1の重合温度、重合時間、気相中のエチレン濃度と水素濃度およびアルキルアルミニウムアルコキシドまたは電子供与体の添加量を表1に示した条件に代えた事以外は、実施例1と同様の操作を行った。結果を表1および表2に示す。

#### 【0053】実施例10

(チタン成分の調製) チタン成分の調製は、特開昭58-83006号公報の実施例1の方法に準じて行った。得られた固体チタン化合物は分析の結果、チタン2.1wt%、塩素57.0wt%、マグネシウム18.0wt%、およびジイソブチルフタレート21.9wt%であった。

【0054】(予備重合) 攪拌機を備えた内容積1リットルのガラス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、ヘキサン400mlを入れた。反応器内温度を15℃に保ちトリエチルアルミニウム50mmol、ジフェニルジメトキシシラン10mmol、ヨウ化エチル50mmol、及び固体チタン触媒成分をチタン原子換算で5mmol加えた。プロピレンを触媒1g当たり3gとなるように1時間連続的に反応器に導入した。プロピレンの供給を停止した後、反応器内を窒素ガスで充分置換し、得られたチタン含有ポリプロピレンを分析した結果、触媒1g当たり3.0gのプロピレンが重合されていた。

【0055】(本重合) 攪拌器を備えた内容積2リットルのステンレス製オートクレーブ反応器を窒素ガスで十分に置換した後、液体プロピレンを1リットル、トリエチルアルミニウム0.5mmolおよびジフェニルジメトキシシラン0.5mmolを加え、反応器内を55℃に昇温した後、予備重合で得られたチタン含有ポリマーをチタン原子換算で0.002mmolを窒素ガス雰囲気下に加えた。55℃で30分間プロピレンの単独重合を行った後、引き続き水素とエチレンの導入を開始し、エチレンガス濃度が7mol%、水素ガス濃度が2mol%となるように供給し55℃で120分間プロピレンとエチレンの重合を行った。重合終了後未反応のプロピレン、エチレン、水素を除去した後プロピレンオキシドと水で処理する事によりプロピレンエチレン共重合体を得た。結果を表1および表2に示す。

#### 【0056】比較例1

実施例1において、プロピレンエチレンのランダム共重合時に水素を添加しなかった事以外は実施例1と同様の

操作を行なった。得られた重合体に、1, 3-ビス (t-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、酸化防止剤、熱安定剤を添加し造粒、射出成形した。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0057】比較例 2

比較例 1 と同様にして重合した重合体に、有機過酸化物を加えず、酸化防止剤、熱安定剤を添加し造粒、射出成形した。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0058】比較例 3、4

ポリプロピレン成分とランダム共重合体成分をそれぞれ別個製造し、得られた重合体に酸化防止剤、熱安定剤を加えてドライブレンドした後、造粒、射出成形した。尚、ランダム共重合体成分は、実施例 1 において第 2 段重合のみを行って得られた重合体を、比較例 1 で用いた過酸化物を用いて分解したものを使用した。比較例 3 は \*

\* ポリプロピレン成分を 5 wt %、比較例 4 はポリプロピレン成分を 20 wt % 添加した。結果を表 2 に示す。

【0059】比較例 5、6

実施例 1 の第 1 段重合のみを水素濃度 2 mol % で重合して得られたポリプロピレン成分と実施例 1 の第 2 段重合のみを行って得られたランダム共重合体成分をドライブレンドした後、造粒、射出成形した。結果を表 2 に示す。

【0060】比較例 7

10 実施例 1 において、第 1 段重合時に水素を添加して重合を行った以外は実施例 1 と同様の方法で行った。得られた重合体に酸化防止剤、熱安定剤を加えて造粒、射出成形した。結果を表 1 および表 2 に示す。

【0061】

【表 1】



表 1

	プロピレン重合			プロピレンエチレン共重合						重合活性 (g/g-Cat)
	温度 (°C)	時間 (min)	水系濃度 (mol%)	Et <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (OEt) <sub>3</sub> (mmol)	マタリ酸 (mmol)	温度 (°C)	時間 (min)	水系濃度 (mol%)	エチレン濃度 (mol%)	
実施例 1	55	30	0	0.33	0.055	55	120	2.0	7	6500
2	55	30	0	0.33	0.055	55	120	0.5	7	6300
3	55	30	0	0.33	0.055	55	120	4.0	7	7500
4	70	60	0	0.33	0.11	55	90	2.0	13	6900
5	70	60	0	0.33	0.11	55	90	5.0	13	8800
6	55	30	0	0.33	0.055	55	120	2.0	3	5400
7	55	30	0	0.33	0.055	55	120	2.0	2	4900
8	70	120	0	0.33	0.11	55	90	4.0	15	8300
9	70	180	0	0.33	0.11	55	80	4.0	15	8800
10	55	30	0	-	-	55	120	2.0	7	24000
比較例 1、2	55	30	0	0.33	0.055	55	120	0	7	5500
7	55	30	2.0	0.33	0.055	55	120	2.0	7	7200

【表 2】

表 2

	ポリプロピレン成分			ランダム共重成分				プロピレンエチレン共重合体						
	[ $\eta$ ] <sub>P</sub> (dl/g)	P-sol <sup>1)</sup> (wt%)	(P) <sup>2)</sup> (wt%)	[ $\eta$ ] <sub>SP</sub> (dl/g)	P-sol <sup>1)</sup> (wt%)	エチレン含有量 (mol%)	[ $\eta$ ] <sub>T</sub> (dl/g)	M <sub>w</sub> ( $\times 10^4$ )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	曲げ弾性率 (Kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	軟化温度 (°C)	Izod衝撃強 度(-30°C)	硬度	伸び (%)
実施例 1	11.8	1.0	7	4.0	81	22.5	4.5	77	12	1450	110	NB	91	15
2	11.8	1.0	7	5.2	80	21.5	5.5	85	11	1500	115	NB	92	16
3	11.8	1.0	6	3.7	88	23.4	4.2	73	12	1300	108	NB	91	15
4	13.2	0.9	19	4.6	90	34.6	6.2	88	12	1100	109	NB	83	41
5	13.2	0.9	15	4.1	93	35.3	5.5	82	13	1000	106	NB	83	39
6	11.8	1.0	8	2.5	75	12.0	3.2	58	11	1700	128	NB	92	16
7	11.8	1.0	9	2.3	71	8.2	3.2	55	11	2300	140	NB	95	17
8	12.9	0.9	22	4.1	94	39.8	6.0	85	13	1700	130	NB	92	88
9	12.9	0.9	29	4.0	96	57.6	6.6	88	15	3100	158	NB	96	89
10	9.6	0.9	8	3.2	85	19.8	3.4	61	7	1100	108	NB	85	19
比較例 1	11.8	1.0	8	22.6	75	22.8	2.2 <sup>3)</sup>	34	3	1050	93	NB	84	18
2	11.8	1.0	8	22.6	75	22.8	2.4 <sup>4)</sup>	26	4	980	81	NB	80	18
3	11.8	1.0	5	2.2	93	22.6	2.7	28	4	1300	99	NB	88	25
4	11.8	1.0	20	2.2	93	22.6	4.1	73	6	2500	132	NB	95	38
5	3.8	6.8	5	22.6	75	22.6	2.6 <sup>4)</sup>	26	5	1450	88	NB	90	18
6	3.8	6.8	20	22.6	75	22.6	2.6 <sup>4)</sup>	26	6	2600	111	NB	95	24
7	3.8	6.8	14	4.2	80	22.7	4.1	54	13	1100	91	NB	83	20

1)室温でのp-キシレン可溶成分量      2)ポリプロピレン成分の重合割合      3)分解後の極限粘度      4)成形後の極限粘度

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年1月11日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】また、本発明のプロピレンエチレン共重合体中のポリプロピレン成分は、室温でのキシレンに可溶性の成分が5wt%以下である必要があり、さらには0.1～3wt%が好ましい。これは、上述したようにポリプロピレン成分の分子量がきわめて大きいこと、および後述するように結晶性の高いポリプロピレン成分である事による。従って、キシレン可溶性の成分が5wt%を越えると、プロピレンエチレン共重合体の耐熱性を所定のレベルに維持するために、ポリプロピレン成分の全重合体中に占める割合を高めたり、あるいはランダム共重合体中のエチレン含有量を低める必要があり、結果的に全共重合体の耐衝撃性が低下する事になる。一方、ランダム共重合体成分中の室温でのキシレン可溶性の成分は50wt%以上である必要があり、さらには60～100wt%が好ましい。これは、ランダム共重合体成分が、非晶性ないしは極めて低結晶性のエラストマー的性質を持つ必要があるためであり、キシレン可溶性の成分が50wt%未満であると結晶性が高くなりすぎて好ましくない。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年11月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明における代表的な重合手順を示

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0013】また、塩化マグネシウム等の担体に担持されたチタン化合物も好適に用いることができる。例えば、特開昭56-155206号公報、同56-136806、同57-34103、同58-8706、同58-83006、同58-138708、同58-183709、同59-206408、同59-219311、同60-1208、同60-81209、同60-186508、同60-192708、同61-211309、同61-271304、同62-15209、同62-11706、同62-72702、同62-104810等々に示されている方法によって調製された塩化マグネシウムなどの担体に担持されたチタン化合物が使用される。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0049】内部ヘイズ：重合体に酸化防止剤、熱安定剤を添加した混合物を造粒後、押出し機にTダイを取付け、熔融樹脂温度230℃で厚さ0.5mmのシートを成形し、試験片を調製した。該試験片の両面に流動パラフィンを塗った後、ヘイズを測定し、透明性を評価した。

すフローチャートである。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】追加

## 【補正内容】

【図1】

図 1

